

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078161 A1

(51) 国際特許分類⁷: C25D 3/02, B01J 3/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002179
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 14 日 (14.02.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-035281 2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004) JP
特願2004-349651 2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 隆文 (NAGAI, Takabumi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 株式会社ダイキン環境研究所内 Ibaraki (JP). 藤井 和久 (FUJII, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 株式会社ダイキン環境研究所内 Ibaraki (JP). 浅井 英明 (ASAI, Hideaki) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 株式会社ダイキン環境研究所内 Ibaraki (JP).

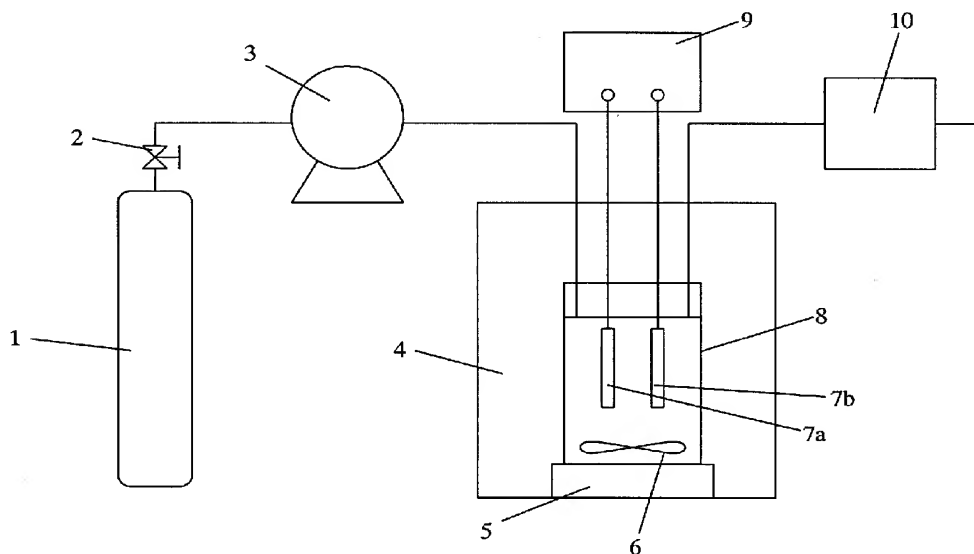
(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: ELECTROPLATING IN PRESENCE OF CO₂

(54) 発明の名称: CO₂ 存在下での電気めっき



(57) Abstract: A method for performing electroplating in the co-presence of CO₂ and an aqueous solution containing a metal salt is characterized in that CO₂ is in a liquid, subcritical or supercritical state and a nonionic compound having a CO₂ affinity portion is further added into the system where the aqueous solution and CO₂ are co-present. By this method, the electrochemical reaction proceeds more efficiently and there can be formed a very good metal coating.

(57) 要約: 本発明は、金属塩を含む水溶液とCO₂の共存下に電気メッキを行う方法であって、CO₂は液体、亜臨界または超臨界状態で存在し、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加することを特徴とする方法を提供する。本発明によれば、電気化学反応工程の効率化を行うと共に、非常に良好な金属皮膜を形成することができる。

WO 2005/078161 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

CO₂存在下での電気めっき

技術分野

[0001] 本発明はCO₂を代替溶媒とする環境対応技術に関する。さらに詳しくはCO₂を溶媒とする電気化学反応の効率化技術およびそれを用いた電気めっき技術に関する。

背景技術

[0002] 環境問題の顕在化により、毒性の高い有機溶媒の代わりに、CO₂を溶媒として利用する技術が注目されている。またCO₂中で化合物を扱うことが出来れば、廃水処理費が大幅に削減できる可能性が有り、染色、めっきなど廃水処理コストの大きい産業分野への応用が特に注目されている。このような技術背景の下に、金属塩水溶液とCO₂を攪拌下に懸濁させて、電気めっきを行う技術が開示されている(特許文献1、非特許文献1、2)。

[0003] ここで開示されている情報によれば、本技術はピンホールレスで付き回りの良い、さらには形成される結晶粒径が小さいことによるめっき皮膜の高硬度化が期待でき、既存の電気めっきに比較して高品質のめっき皮膜が形成される技術である。

[0004] しかしながら、我々が本技術を詳細に追試したところ、ピンホールレスで良好なめっき皮膜を形成するためには、界面活性剤を含めためっき操作条件に大きな制限が存在することが判った。

[0005] 例えば、ここで開示されている技術では、界面活性剤として炭化水素系界面活性剤であるポリオキシエチレンブロック共重合体ないしはポリオキシエチレンアルキルエーテルが用いられている。これらの界面活性剤はCO₂-水系での界面活性機能が低いため、界面活性剤を金属塩水溶液(以下めっき液と略記)に対して3〜6wt%と多量に用いている(特許文献1および非特許文献1、2)。このため、実用にあたってめっき皮膜に付着した界面活性剤およびめっき液の除去と乾燥の問題の解決が求められる。

[0006] さらにここで用いられているポリオキシエチレン化合物は水溶性も大きいため、めっき液中にもかなり溶解する。このため、めっき操作後にめっき浴内でのCO₂とめっき

液との分離が容易に進行せず、さらには後工程に於ける減圧時に界面活性剤及びめっき液を含んだ気泡が大量に発生して配管等に侵入し、配管詰まりの問題が発生する。配管詰まりの問題は、技術の実用化にあたりスループットにおいて大きな効率の低下を招く。

[0007] さらにこれら界面活性剤には、めっき浴内での電気化学的条件下での化学的な安定性が求められるが、これまでに十分に検討されてはいない。

[0008] これまでにCO₂中で機能する界面活性剤は非常に限られている(特許文献2、非特許文献3)。

[0009] さらに本超臨界めっき技術に関しては、使用する界面活性剤とめっきの操作性や出来るめっき被膜との関連についての情報はこれまでに存在しない。

特許文献1:WO02/16673

特許文献2:特開平10-36680

非特許文献1:吉田ら、月刊MATERIAL STAGE, Vol.1, No.9, 2001, 70頁

非特許文献2:吉田ら、Surface and Coatings Technology, Vol.173, 2003, 285頁

非特許文献3:大竹ら、表面、2002年、40巻、353頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、CO₂を溶媒とする電気化学反応の効率化技術およびそれを用いた電気めっき技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本質的に混じり合わないCO₂と金属塩水溶液を乳化ないし混濁させることにより電気化学反応を行う機構の観点から、本発明者はCO₂親和性部分を有する化合物を使用しての検討を行った。するとアニオン系ではめっき液中で不溶な塩を形成し、めっきが出来ない、あるいはめっきが出来ても配管詰まりを生じた。またカチオン系界面活性剤ではめっき皮膜は形成されなかった。これに対してノニオン系化合物ではうまくめっき操作が行えた。さらにはCO₂中での電気めっきに応用するにあたり、めっき槽内でのめっき膜形成機構を考察した結果、以下の発明を完成するに至った。

[0012] 1. 金属塩を含む水溶液とCO₂の共存下に電気めっきを行う方法であって、CO₂

は液体、亜臨界または超臨界状態で存在し、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を、前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加することを特徴とする方法：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
- (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
- (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
- (4) ジアルキルシロキシ基

からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0013] 2. 前記ノニオン系化合物が、エーテル系又はエステル系化合物である項1に記載の方法。

[0014] 3. 前記ノニオン系化合物が、アルコール系化合物である項1に記載の方法。

[0015] 4. 前記ノニオン系化合物が、フッ素化炭化水素である項1に記載の方法。

[0016] 5. 前記ノニオン系化合物が、ポリアルキルシロキサンである項1に記載の方法。

[0017] 6. 前記ノニオン系化合物が、含フッ素ポリマーである項1に記載の方法。

[0018] 7. 金属塩を含む水溶液とCO₂及びCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を含むめっき浴であって、CO₂が液体、亜臨界または超臨界状態で存在するめっき浴：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
- (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
- (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
- (4) ジアルキルシロキシ基

からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0019] 8. CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物からなる液体、亜臨界または超臨界状態のCO₂の存在下で行う電気めっき用の添加剤：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
 - (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
 - (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
 - (4) ジアルキルシロキシ基
- からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0020] 9. CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を用いてめっき操作前のめっき基盤の脱脂洗浄を行う、めっきの前処理方法：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
 - (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
 - (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
 - (4) ジアルキルシロキシ基
- からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0021] 10. CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を用いてめっき操作後のめっき皮膜の洗浄を行う、めっきの後処理方法：

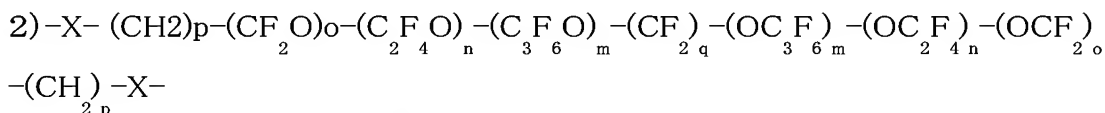
ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
 - (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
 - (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
 - (4) ジアルキルシロキシ基
- からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0022] 11. 下記の特徴を有するめっき被膜：

- (1) 径が1 μ m以上のピンホールが1cm²当たり1個以下；
- (2) 被膜の厚みが1 μ m以下；および
- (3) 被膜の面粗度が10nm以下。

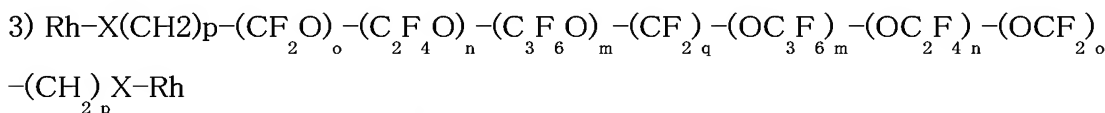
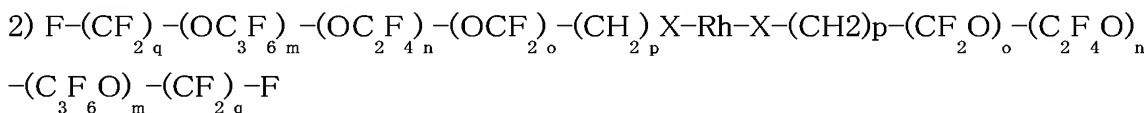
[0023] 12. (CO₂親和性部分)-X-またはX-(CO₂親和性部分)-X-が、以下に示す1)または2)であるノニオン系化合物を用いる項1の方法。



ここでm, n, o, p, qは0以上の整数であり、m および nは同時に0では無い0～15の整数、 $n+m \leq 20$ 、 $o = 0 \sim 20$ 、 $p = 0 \sim 2$ 、 $q = 1 \sim 10$ である。各繰り返し単位の順番は問わず、 $-(OCF_2)_m-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)_m-$ または $-(OCF(CF_3)CF_2)_m-$ を、 $-(OCF_2)_n-$ は、 $-(OCF_2CF_2)_n-$ または $-(OCF(CF_3))_n-$ を各々表す。

(ここでXは同一であっても異なってもよく、単結合、或いは、O, S, NH, NR (R^a:アルキル基)、C=O, C(O)O, OC(O), C(O)S, SC(O), C(O)NH, C(O)NR^a (R^a:アルキル基), NH(O)C, NR(O)C, CH₂, CHR^a, CR^a (R^a:アルキル基)、SO₂NHまたはNHSO₂を示す。)

13. 以下に示す1)～3)のノニオン系化合物を用いる項1の方法。



ここでm, n, o, p, qは0以上の整数であり、m および nは同時に0では無い0～15の整数、 $n+m \leq 20$ 、 $o = 0 \sim 20$ 、 $p = 0 \sim 2$ 、 $q = 1 \sim 10$ である。各繰り返し単位の順番は問わず、 $-(OCF_2)_m-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)_m-$ または $-(OCF(CF_3)CF_2)_m-$ を、 $-(OCF_2)_n-$ は、 $-(OCF_2CF_2)_n-$ または $-(OCF(CF_3))_n-$ を各々表す。

[0024] Xは同一であっても異なってもよく、単結合、或いは、O, S, NH, NR (R^a:アルキル基)、C=O, C(O)O, OC(O), C(O)S, SC(O), C(O)NH, C(O)NR^a (R^a:アルキル基), NH(O)C, NR(O)C, CH₂, CHR^a, CR^a (R^a:アルキル基)、SO₂NHまたはNHSO₂を示す。

[0025] Rhは親水性部分であり、分子中にヘテロ原子を含んでも良い直鎖ないし分岐の炭化水素基である。

- [0026] 14. Rhがポリオキシアルキレン基である項13の方法。
- [0027] 15. CO₂親和性部分の炭素数がRh基の炭素数と同じかそれよりも多いノニオン系化合物を用いる項13の方法。
- [0028] 16. (CO₂親和性部分)-X-またはX-(CO₂親和性部分)-X-が以下の1)あるいは2)であるノニオン系化合物を用いる項1の方法。
- 1) Y-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X
- 2) X-(CH₂)_{n1}-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X
- ここでYはFあるいはHであり、Xは同一であっても異なってもよく、COO、O、S、CONH、NHCO、SO₂NH、NHSO₂からなる群から選ばれる結合基を示す。
- [0029] m₁は3〜20の整数であり、n₁は同一であっても異なってもよく、0〜2の整数である。
- [0030] 17. ノニオン系化合物が以下に示す1)〜3)のいずれかの構造を有する項16の方法。
- 1) Y-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X-Rh
- 2) Y-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X-Rh-X-(CH₂)_{n1}-(CF₂)_{m1}-Y
- 3) Rh-X-(CH₂)_{n1}-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X-Rh
- ここでYはFあるいはHであり、Xは同一であっても異なってもよく、COO、O、S、CONH、NHCO、SO₂NH、NHSO₂からなる群から選ばれる結合基を示す。
- [0031] m₁は同一であっても異なってもよく3〜20の整数であり、n₁は同一であっても異なってもよく0〜2の整数である。
- [0032] Rhは親水性部分であり、分子中にヘテロ原子を含んでも良い、直鎖ないし分岐の炭化水素基である。
- [0033] 18. Rhがポリオキシアルキレン基である項17の方法。
- [0034] 19. CO₂親和性部分の炭素数がRh基の炭素数と同じかそれよりも多い項17の方法。

発明の効果

- [0035] 本発明では、CO₂-めっき液である電解質(例えば金属塩)の水溶液間で良好な乳化能と操作時に発生するガス気泡の離脱消泡性能と基体-めっき液およびCO₂間の

適度のぬれ性能を合わせ持つ、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を使用することにより、電気めっき反応を効率化すると共に、非常に良好な金属皮膜を形成させることができる。さらにめっきの前処理および後処理工程も簡便化でき、スループットも大きく改善された。

[0036] 本発明のノニオン系化合物を使用すると、攪拌後の二酸化炭素-金属水溶液が速やかに分離するため、従来問題となっていた金属水溶液と二酸化炭素の泡が配管内部まで入り込み、金属塩が内部に詰まる等の問題を確実に回避できる。

[0037] さらに本発明のノニオン系化合物は超臨界二酸化炭素中で洗浄効果を有するため、めっき前工程での脱脂洗浄、およびめっき後の皮膜洗浄にも有効である。このため従来めっきプロセスで大きな問題になっていた、前工程でのアルカリ、酸廃液、および後工程での水洗による金属廃液の削減に大きく貢献できる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明実施例で用いた装置。

[図2]実施例1で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図3]実施例2で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図4]実施例3で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図5]実施例4で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図6]実施例5で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図7]実施例6で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図8]実施例7で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図9]実施例8で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図10]実施例9で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図11]実施例10で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図12]実施例11で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図13]実施例12で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図14]実施例13で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図15]実施例15で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真(倍率:500倍)。

[図16]参考例で得られたメッキ被膜のSEM断面写真(倍率:30000倍、10000倍)。

[図17]比較例1で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

[図18]比較例2で得られたメッキ被膜の走査型電子顕微鏡写真。

符号の説明

- [0039] 1 二酸化炭素ボンベ
2 バルブ
3 液送ポンプ
4 恒温槽
5 スターラー
6 回転子
7a 電極(陽極)
7b 電極(陰極)
8 高圧容器
9 めっき用電源
10 圧力調整器

発明を実施するための最良の形態

- [0040] CO₂中での電気化学反応は本質的に混ざり合わないCO₂-めっき液を、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物により攪拌時だけ乳化状態(O/W型ミセル)又は混濁状態を形成させ、攪拌を止めた時にはCO₂-めっき液は適度な速度で分離することが望ましい。さらにめっき操作中に基体上に発生する水素等のガスの気泡を速やかに離脱消泡する能力がめっき皮膜のピンホールレス性に対して非常に重要である。さらに皮膜形成時には、めっき液及びCO₂それぞれと基体とのぬれ性をコントロールすることにより、めっき液からなるミセル由来のめっき皮膜の荒れを抑えることが可能である。
- [0041] 本発明者は以上のような機能を求めるには、CO₂への親和性を有しかつ適度な親水性を有することが重要であり、この点から分子内に電荷を有する基を含まない(ノニオン系)でCO₂親和性部分を有する化合物が有効であるという結論に至った。
- [0042] 以下に述べるように具体的にめっき操作の検討を行ったところ、ノニオン系の化合物だけが良好な機能を示すことが判明した。これに対して、アニオン系およびカチオ

ン系界面活性剤ではめっき皮膜が形成されないか、或いは操作上に大きな問題点が存在することが判った(比較例参照)。

[0043] 即ち本技術に有効なノニオン系の化合物は、CO₂への高い溶解度を有することによりCO₂をめっき液中に有効に分散、混濁ないし乳化させる機能と、めっき操作中に基体上に発生する気泡を容易に離脱消泡する機能、さらにはめっき液およびCO₂と基体とのそれぞれの間に適度なぬれ性を兼ね備えていると考えられる。

[0044] ここで必須の機能である適度なぬれ性の発現は、ノニオン系の前記化合物に由来する性質であるが、さらにこの中でも最適化合物の選定は、界面活性剤に対する種々のパラメータから判断することが可能である。

[0045] 本発明の好ましい実施形態の1つにおいて、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は、CO₂親和性部分と親水性部分(CO₂に親和性の低い部分)を有する。1つの実施形態では、これら2つの部分は結合基Xを介して結合され得る。

[0046] CO₂親和性部分に関し、(1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体としては、具体的にはポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンーポリオキシブチレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体が挙げられる。該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられるが、好ましくはブロック共重合体である。

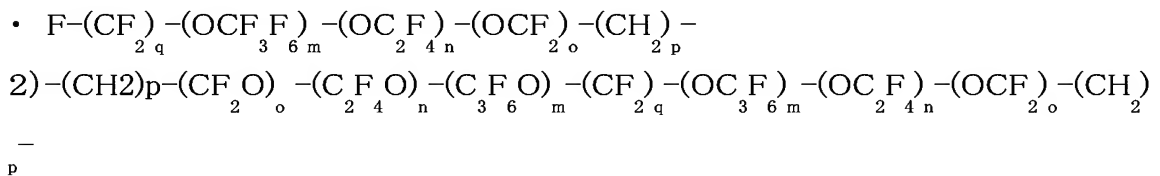
[0047] 本発明で使用するノニオン系化合物は、少なくともCO₂親和性部分(Rf)を有するものであり、CO₂親和性部分(Rf)のみからなる化合物であってもよく、CO₂親和性部分(Rf)と親水性部分(Rh)を結合基(X)で連結した化合物であってもよい。

[0048] 本発明のさらに好ましい実施形態の1つにおいて、本発明のCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は、CO₂親和性部分(Rf)と親水性基(Rh)を適当な連結基(X)(Xは単結合、或いは、O, S, NH, NR(R^a:アルキル基)、C=O, C(O)O, OC(O), C(O)S, SC(O), C(O)NH, C(O)NR^a(R^a:アルキル基), NH(O)C, NR(O)C, CH₂, CHR^a, CR^a₂(R^a:アルキル基)、SO₂NHまたはNHSO₂を示す。)で連結された構造を有し、Rfと

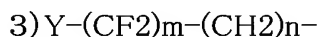
X又はRhとXの間にはさらに、フッ素化されていてもよい直鎖又は分枝を有するアルキレン基(A) (例えば、(CH₂)_m, (CF₂)_n, CF(CF₃), (CF₂)_n(CH₂)など)を介在させてもよい。

[0049] 本発明の方法は、金属塩を含む水溶液とCO₂の共存下に電気めっきを行う方法であって、CO₂は液体、亜臨界または超臨界状態で存在し、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を、前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加することを特徴とする。ここで、「ノニオン系化合物を前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加する」とは、CO₂(第1成分)と、金属塩を含む水溶液(第2成分)と、ノニオン系化合物(第3成分)の3成分を含むめっき液を使用して電気めっきを行うことを意味し、3成分の添加順序は問わない。例えば、CO₂と金属塩を含む水溶液を含むめっき液にノニオン系化合物を混合して3成分系のめっき液としてもよく、CO₂にノニオン系化合物を予め混合し、さらに金属塩を含む水溶液を混合して3成分系のめっき液としてもよく、金属塩を含む水溶液とノニオン系化合物を予め混合し、さらにCO₂を混合して3成分系のめっき液としてもよい。

[0050] CO₂親和性部分(R_f)としては、(1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；(2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；(3) 含フッ素ポリエーテル；及び(4) ジアルキルシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。特にCO₂親和性部分が望ましく以下の構造式1)〜4)で表される。



(ここでm, n, o, p, qは前記に定義される通りである。)



(ここでm, n, Yは前記に定義される通りである。)

親水性部分(R_h)としては、分子内に電荷を有する基を含まず且つ炭化水素基及

び(ポリ)エーテル基あるいは水酸基(アルコール)の少なくとも1種を含む基が挙げられる。Rhは、分子中にヘテロ原子(例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子)を含んでも良い直鎖ないし分岐の炭化水素基である。好ましいRh基はポリオキシアルキレン基である。ポリオキシアルキレン基としては、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンなどのポリエーテル基が挙げられる。ポリオキシアルキレン基のうちで鎖が適度に長いものは、親CO₂性基としても機能する。従って、Rh基としてのポリオキシアルキレン基は、親CO₂性基にならずに、親水性を有する鎖長(例えばRf基がF-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)の場合1〜15個の繰り返し単位)を有するポリアルキレングリコールが好ましい。

[0051] CO₂親和性部分(Rf)と親水性部分(Rh)を有するノニオン系化合物としては、以下の構造のものが例示できる。

[0052] Rf-X-Rh;
Rf-A-X-Rh;
Rf-X-A-Rh;
Rh-X-Rf-X-Rh;
Rf-X-Rh-X-Rf。

(Rf, Rh, Xは前記に定義される通りである。Aはフッ素化されていてもよい直鎖又は分枝を有するアルキレン基を意味する。)

本発明において有効である化合物は、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物であり、さらに高機能なめつき皮膜の作成を求めるにはCO₂親和性部分(Rf)と親水性基(Rh)のバランスが重要である。このバランスは夫々の基の炭素数で表すことが可能であり、以下の比であることが望ましい。親水性部分が炭化水素の場合、Rf:Rhが20:1〜1:2(特に10:1〜1:1のものが望ましい)。親水性部分がエーテル基を含む基である場合には、Rf:Rhが20:1〜1:1(特に5:1〜2:1)のものが望ましい。

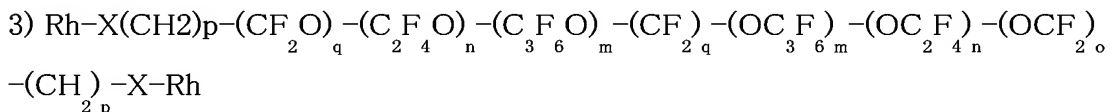
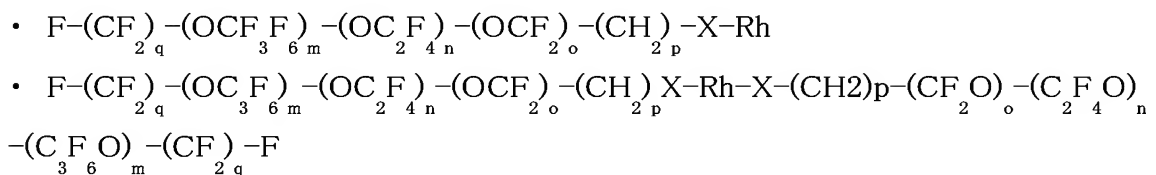
[0053] なお、ノニオン系化合物が、2つのRhもしくは2つのRfを有する場合、各々の炭素数は、2つのRhもしくは2つのRfの合計を意味する。

[0054] 一般にフッ素化化合物は炭化水素系化合物に比較してCO₂中での機能が優れており、本めつき操作でもCO₂とめつき液を乳化させるために必要な化合物の添加量の

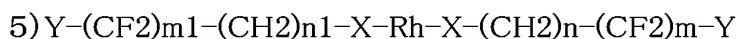
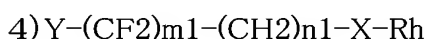
低減に大きく寄与できた。さらにCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は水溶性が低いことからめっき液中への溶解度が低く、めっき処理後のめっき液-CO₂の分離時間も短縮でき、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物が既存の炭化水素系界面活性剤に比較して有効な添加剤であることを実証した。

[0055] さらにCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は、適度な親水性の点から良好な機能を示すことが判明した。これに対して、アニオン系のうちカルボン酸塩では使用中にめっき液(金属水溶液)の金属と不溶な塩を形成してしまい、良好なめっき皮膜形成及びめっき後の処理が出来なかった。さらにはアニオン系のうちスルホン酸塩類では後工程でノニオン系化合物ほど速やかにミセルが消滅しないため(めっき液の分離が不充分)、めっき液を含む気泡により配管詰まりを生じた。またアンモニウム塩のようなカチオン系界面活性剤では電気は流れるが、陰極へ界面活性剤が吸着してしまったためか、めっき皮膜は形成されなかった(比較例参照)。

[0056] 本発明の好ましい1つの実施形態において、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物としては、エーテル系又はエステル系の化合物、アルコール系の化合物、ポリアルキルシロキサン、フッ素化炭化水素、あるいは含フッ素ポリマー化合物が例示され、エーテル系又はエステル系化合物がより好ましい。特に含フッ素系化合物が優れており、以下の1)～6)の化合物が例示される。

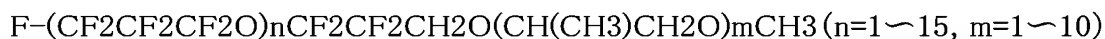
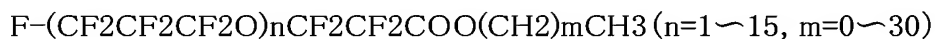
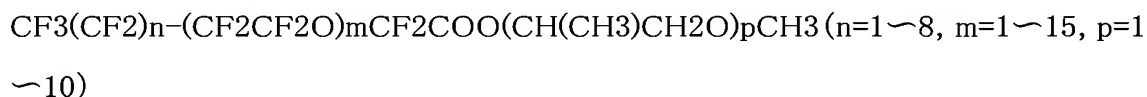
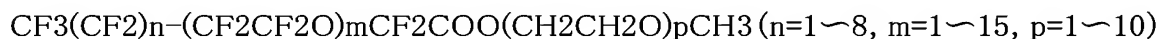
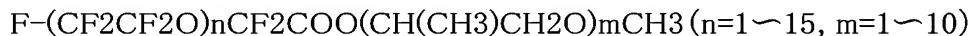
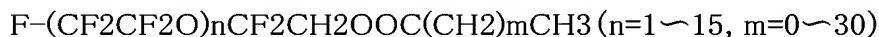
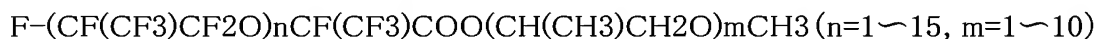


(ここで、m, n, o, p, q, XおよびRhは前記に定義される通りである。各繰り返し単位の順番は問わず、 $-(\text{OCF}_2)_{36m}$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{36m}$ または $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{36m}$ を、 $-(\text{OCF}_2)_{24n}$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{24n}$ または $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_{24n}$ を表す。)



(ここでm1は3～20の整数であり、n1は同一であっても異なってもよく、0～2の整数である。X,Y, Rhは前記に定義される通りである)

以上の構造式で例示されるエーテル系又はエステル系化合物の具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら以外でも上記の炭素数比に由来するCO₂親和性部分—親水性部分間のバランスを満足すれば有効に機能する。これらは基体とめっき液及びCO₂とのぬれ性や発生する水素の消泡性を最も効率良く制御出来るため、良好なめっき皮膜を形成することができる。



$F-(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2COO(CH_2)_pCH_3$ ($n=1\sim 10$, $m=1\sim 10$, $p=0\sim 30$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2COO(CH_2CH_2O)_pCH_3$ ($n=1\sim 10$, $m=1\sim 10$, $p=1\sim 10$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2COO(CH(CH_3)CH_2O)_pCH_3$ ($n=1\sim 10$, $m=1\sim 10$, $p=1\sim 10$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)COO(CH_2CH_2O)_mOCO(CF_3)CF(OCF_2(CF_3)CF)_pF$ ($n=1\sim 15$, $m=1\sim 20$, $p=1\sim 15$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)COO(CH_2)_mOCO(CF_3)CF(OCF_2(CF_3)CF)_pF$ ($n=1\sim 15$, $m=1\sim 30$, $p=1\sim 15$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_n$

$CF(CF_3)COO(CH(CH_3)CH_2O)_mOCO(CF_3)CF(OCF_2(CF_3)CF)_pF$ ($n=1\sim 15$, $m=1\sim 20$, $p=1\sim 15$)

$CH_3(CH_2)_nOCOCF(CF_3)(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)COO(CH_2)_pCH_3$ ($n=0\sim 20$, $m=1\sim 20$, $p=0\sim 20$)

$CH_3(CH_2)_nOCOCF_2(OCF_2CF_2)_mOCF_2COO(CH_2)_pCH_3$ ($n=0\sim 20$, $m=1\sim 20$, $p=0\sim 20$)

$CH_3(OCH_2CH_2)_nOCOCF(CF_3)(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)COO(CH_2CH_2O)_pCH_3$ ($n=1\sim 10$, $m=1\sim 20$, $p=1\sim 10$)

$CH_3(OCH_2CH_2)_nOCOCF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_m(CF_2)_n(CF(CF_3)CF_2O)_oCF(CF_3)COO(CH_2CH_2O)_pCH_3$ ($n=1\sim 5$, $m+o=2\sim 20$, $p=1\sim 10$)

$CH_3(OCH_2CH_2)_nOCOCF_2(OCF_2CF_2)_mOCF_2COO(OCH_2CH_2)_pCH_3$ ($n=0\sim 20$, $m=1\sim 20$, $p=0\sim 20$)

$CH_3(OCH_2CH(CH_3))_nOCOCF(CF_3)(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)COO(CH(CH_3)CH_2O)_pCH_3$ ($n=1\sim 10$, $m=1\sim 20$, $p=1\sim 10$)

$F-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CH_2O(CH_2)_m(CF_2)_pCF_3$ ($n=1\sim 15$, $m=1\sim 10$, $p=1\sim 20$)

$XCF_2(CF_2)_n(CH_2)_mO(CH_2)_pCH_3$ ($X=H, F$, $n=3\sim 20$, $m=1\sim 2$, $p=1\sim 20$)

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=1\sim 2$, $p=1\sim 10$)

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=1\sim 2$, $p=1\sim 10$)

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OOC}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=1\sim 2$, $p=0\sim 20$)

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{COO}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=0\sim 2$, $p=0\sim 20$)

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=0\sim 2$, $p=1\sim 10$)

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{COO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=0\sim 2$, $p=1\sim 10$)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{OOC}(\text{CF}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ($m=0\sim 20$, $n=1\sim 20$, $p=0\sim 20$)

$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OOC}(\text{CF}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ ($m=1\sim 10$, $n=1\sim 20$, $p=1\sim 10$)

$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_m\text{OOC}(\text{CF}_2)_n\text{COO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ ($m=1\sim 10$, $n=1\sim 20$, $p=1\sim 10$)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{COO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($m=1\sim 20$, $n=1\sim 30$)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($m=1\sim 20$, $n=1\sim 30$)

好ましいエーテル系又はエステル系部分フッ素化合物を以下に示す:

$\text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ ($n=1\sim 15$, $m=0\sim 30$);

$\text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_3$ ($n=1\sim 15$, $m=1\sim 10$);

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=1\sim 2$, $p=0\sim 20$);

及び $\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{COO}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=0\sim 2$, $p=0\sim 20$)。

[0057] ノニオン系化合物の1つの実施形態であるアルコール系化合物としては、以下のものが例示できる:

$\text{XCF}_2(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$, $n=3\sim 20$, $m=1\sim 2$)

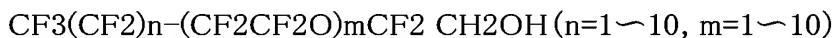
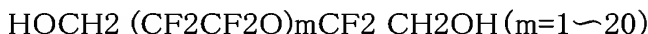
$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_p\text{CH}_2\text{OH}$ ($m=1\sim 20$, $n=1\sim 20$, $p=1\sim 20$)

$\text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=1\sim 15$)

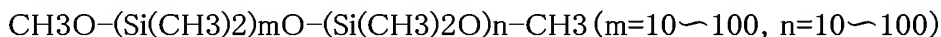
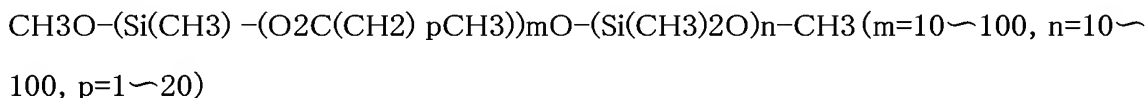
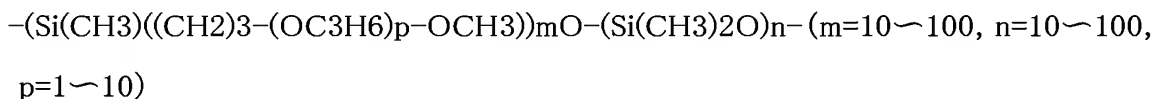
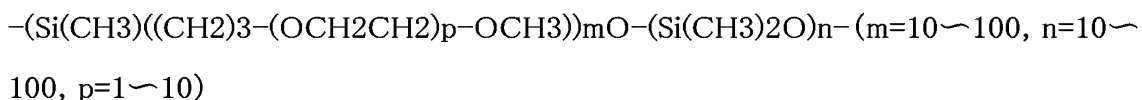
$\text{HOCH}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=1\sim 15$)

$\text{HOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ($m=1\sim 20$)

$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($m=1\sim 20$)



ノニオン系化合物の1つの実施形態であるポリアルキルシロキサンとしては、以下のものが例示できる。



$\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-(\text{SiR}_2\text{O})_n-(\text{SiR}(\text{Rh})\text{O})_m-\text{SiR}_3$; (式中、 $-(\text{SiR}_2\text{O})_n$ と $(\text{SiR}(\text{Rh})\text{O})_m$ はランダムないしブロック体で $\text{R}=\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル基、 Rh は前記に定義される通りである、 $n:m$ 比は $10:1\sim 1:1$ 、 $n=10\sim 500$)。

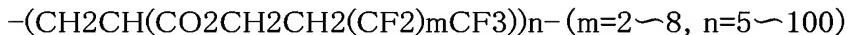
$\text{R}_2\text{RhSi}-\text{O}-(\text{SiR}_2\text{O})_n-(\text{SiR}_2\text{Rh})$ 、(式中、 $n:m$ 比は $10:1\sim 1:1$ 、 $n=10\sim 500$ 、 $\text{R}=\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル基、 Rh は前記に定義される通りである、)。

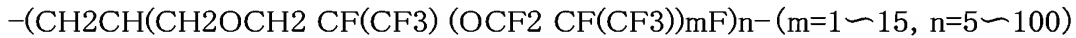
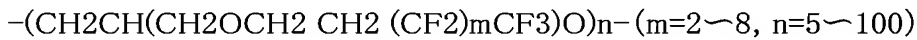
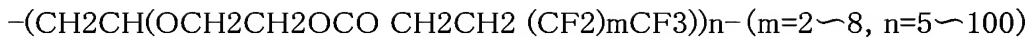
$\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-(\text{SiR}_2\text{O})_n-\text{Rh}-(\text{SiR}_2\text{O})_m-\text{SiR}_3$ 、($n:m$ 比は $10:1\sim 1:1$ 、 $n=10\sim 500$ 、 $\text{R}=\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル基、 Rh は前記に定義される通りである)。

[0058] ノニオン系化合物の1つの実施形態であるフッ素化炭化水素としては、以下のものが例示できる：



ノニオン系化合物の1つの実施形態である含フッ素ポリマーとしては、以下のものが例示できる。





電気めっきを行う場合において、本発明で使用されるCO₂(超臨界、亜臨界又は液体)とめっき液(金属塩を含む水溶液)の体積比は、めっき液:CO₂=5:95〜95:5、好ましくは10:90〜80:20、より好ましくは20:80〜60:40である。

[0059] 本発明で使用されるCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物は市販品であるか、公知の方法により当業者には容易に製造することが可能である。

[0060] 本発明でのCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の使用量は、金属塩を含む水溶液に対して0.001〜10wt%程度、好ましくは0.01〜5wt%程度、より好ましくは0.1〜1wt%程度であることが望ましい。特にCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の高機能性により0.1wt%程度の使用量で充分機能するため、この点でも炭化水素系の化合物より優れている。

[0061] さらに以下に示す有機溶媒(助溶剤)の添加も可能である。例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、アセトニトリル、酢酸エチルなどのエステル類、エチルエーテルなどのエーテル類、フロン類、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化合物があり、特に毒性が低く低分子量のものが望ましい。

[0062] なお、本発明において使用されるCO₂は液体、亜臨界、超臨界状態で使用される。また二相系であるため攪拌が必要とされる。ここで攪拌とは磁氣的攪拌、機械的攪拌、ないしは超音波照射などによるミキシングが挙げられる。

[0063] 具体的な回転数については、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の種類や装置の規模、攪拌方法によっても変わるため、実際の操作のなかで最適化する必要がある。

[0064] また本発明の界面活性剤は、めっき液とCO₂の混合を容易にさせるのと、この際に形成されるミセルを安定に存在させることにより良好なめっき皮膜を形成させる機能を有する。このため本発明の界面活性剤の効果は、界面活性剤、めっき液、CO₂を

装置内に加える順番、またこれら成分の混合方法や、攪拌の形式には特に限定を受けない。本明細書に記載された実施例においては小スケールでの実験方法により行なわれているが、大スケールにおいてはそのスケールに応じた成分の混合あるいは攪拌方法が存在するため、その都度最適化された界面活性剤の導入方法が考案されるべきである。このような導入方法は、当業者により容易に決定できる。しかしながら、どのような方式でCO₂-めっき液を混合してめっきを行っても、本発明の界面活性剤は、他の炭化水素系あるいはイオン性の界面活性剤よりも良好なめっき皮膜を与えることを可能にする。

- [0065] 本明細書において、電気めっきの概念には、電気めっき以外に、電解酸化、電解還元等の電極反応、電気化学分析、金属の腐食・防食・不動態化等が包含される。
- [0066] 本発明の電気めっき反応の温度は、10〜100℃程度である。
- [0067] 圧力は 0.1〜30MPa程度、好ましくは、1〜20MPa程度、より好ましくは、5〜15 MPa程度である。
- [0068] 攪拌としては、磁氣的攪拌ないし機械的攪拌の場合、100〜100000rpm、好ましくは400〜1000rpmが例示され、超音波照射の場合、20kHz〜10MHzが例示される。
- [0069] 電解メッキを行う場合、水相に電解質、特に1種ないしは複数の金属を含む電解質を溶解させる。このような電解質の金属としてはNi, Co, Cu, Zn, Cr, Sn, W, Fe, Ag, Cd, Ga, As, Cr, Se, Mn, In, Sb, Te, Ru, Rh, Pd, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, Re, Os, Ir, Pt等が例示され、電解質としては、これらの水溶性の塩化物、臭化物、ヨウ化物などのハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、シアン化物、酸化物、水酸化物、錯体等が例示される。
- [0070] またこれら以外の電気化学表面処理として、本技術による酸化物皮膜、窒化物皮膜などの半導体を作成することも可能になる。
- [0071] 本発明の電気めっき用の添加剤（ノニオン系化合物）を用いることにより、めっき後の二酸化炭素と金属水溶液との混濁液の消泡（分離）を速やかに行うことができる。
- [0072] 例えば、10MPa、50℃、500r.p.m.での攪拌の際には、本発明の電気めっき用の添加剤を使用したときの攪拌を止めてからの消泡時間は、通常10分以下、好ましくは5

分以下である。

[0073] 本発明で得られためっき被膜は、以下のような特徴を有する。

(1)径が $1\mu\text{m}$ 以上のピンホールが 1cm^2 当たり1個以下；

(2)被膜の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下；および

(3)被膜の面粗度が 10nm 以下。

[0074] さらに本発明で得られるめっき皮膜の金属粒子の粒子径は、既存めっきは勿論、炭化水素系界面活性剤を使用した超臨界 CO_2 めっきのものより小さい。通常の光沢めっきでは結晶粒径が $1\mu\text{m}$ であり、既存の超臨界めっきでは 100nm 程度と報告されている(吉田ら、Surface and Coatings Technology 2003年、173巻285頁)。一方本発明の添加剤によれば 10nm 程度の大きさである(参考例参照)。このため本発明で得られる金属皮膜は非常に緻密で耐摩耗性が期待できる。これらは、従来では生産性が低く高エネルギーを必要とする、化学めっきないしはドライプロセスで得られる金属皮膜に匹敵する。これまでそのような生産性が悪いにも係わらず、ドライプロセスによって製造されてきた金属材料を、非常に効率よく提供する技術に成り得る。

[0075] さらに超臨界流体の持つ界面張力の低い状態でめっき出来るため、従来の電解めっきでは皮膜を付けることが出来なかった、微細な凹凸を有する母材表面も処理することが出来る。具体的にはサブミクロンレベルのパターン幅で高アスペクト比の構造であり、これらは半導体やMEMSで用いられる材料分野が相当する。さらに具体的に例を挙げるとすれば、パターン幅 $1\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比3以上の凹凸を一定厚さでめっきすることが可能になる。また半導体ウエハのビアトレンチ構造の内部まで配線めっきすることができる。

[0076] またさらには二酸化炭素とめっき液の比率、圧力、電流密度によりめっき皮膜厚を数 10nm レベルでコントロールできる。このためサブミクロン厚で、表面粗さが非常に少なく、ピンホール無しによる耐食性が高い金属皮膜を必要とする技術で非常に有効な技術である。これらは具体的には燃料電池用部材、インクジェットプリンタの噴射口部分、磁気ヘッドなどの電子材料、内燃機関用部材、圧縮ポンプ用部材である。

[0077] なお、めっき被膜の面粗度は、走査型電子顕微鏡写真により測定可能である。

[0078] このような高品質の金属薄膜を超臨界めっきで作成するには、本発明の界面活性

剤を使用すれば可能である。

- [0079] さらに本発明のノニオン系化合物は超臨界二酸化炭素中で洗浄効果を有するため、めっき前工程での脱脂洗浄、およびめっき後の皮膜洗浄にも有効である。具体的にはめっきをする基板を前もって脱脂洗浄しておかなくても、該ノニオン系化合物と(超臨界、亜臨界または液体)CO₂を含む混合物で脱脂洗浄後、電気めっきを行ってもよく、あるいは、該ノニオン系化合物と(超臨界、亜臨界または液体)CO₂と金属塩を含む水溶液を全て含むめっき液で、脱脂洗浄とめっきを同時に行うことで、本発明の高品位なめっき皮膜を形成することが可能である。まためっき後のめっき皮膜は、多量な水を用いてめっき液を除かなくても、十分に実用的な程度にまで表面に残っためっき液が取り除かれている。即ち、電気めっきによる皮膜形性と、めっき皮膜の洗浄を同時に行うことが可能である。場合によっては、めっき後のめっき皮膜は該ノニオン系化合物と(超臨界、亜臨界または液体)CO₂を含む混合物で洗浄することにより後処理してもよい。このため従来めっきプロセスで大きな問題になっていた、前工程でのアルカリ、酸廃液、および後工程での水洗による金属廃液の削減に大きく貢献できる。

実施例

- [0080] 以下実施例、参考例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。

実施例1

図1は本発明実施例で用いた装置である。

- [0081] 内容積が50ccの高圧容器8にニッケルめっき浴(ワット浴:硫酸ニッケル280g/L, 塩化ニッケル60g/L, ホウ酸50g/L, 光沢剤適量)を20cc、F(CF(CF₃)CF₂O)₃CF(CF₃)COO(CH₂CH₂O)₂CH₃をめっき浴に対して0.3wt%入れ、陰極に脱脂した真鍮板、陽極に純ニッケル板(それぞれ表面積4cm²)を取り付け密封し、恒温槽4で温度を50℃に上げた後、液送ポンプ3及び圧力調整器10で10MPaまでCO₂を封入した。スターラー5で回転子6を500r.p.mで回転させることでCO₂-めっき液を攪拌し、5A/dm²で6分間通電し、ニッケルめっきを行った。通電終了後は、減圧した後、陰極板を取り出し、十分な水洗を行い走査型電子顕微鏡(SEM)で表面観察を行った。得

られた走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。

実施例2

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、H(CF₂)₆COOCH₂CH₃を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。

[0082] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。

実施例3

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、F(CF₂)₆(CH₂)₁₀Hを用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。

[0083] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図4に示す。

実施例4

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、F(CF₂)₇COOCH₂CH₃を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。

[0084] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。

実施例5

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、F(CF(CF₃)CF₂O)₄CF(CF₃)COOCH₃を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。

[0085] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。

実施例6

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、F(CF₂)₇COO(CH₂)₅CH₃を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。

[0086] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図7に示す。

実施例7

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、F(CF(CF₃)CF₂O)₂CF(CF₃)CH₂OHを用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。

[0087] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図8に示す。

実施例8

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、F(CF(CF₃)CF₂O)₃CF(CF₃)COOCH₂CH₂OCH₃を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。得られた

走査型電子顕微鏡写真を図9に示す。

実施例9

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOC}_6\text{H}_{13}$ を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。得られた走査型電子顕微鏡写真を図10に示す。

実施例10

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCOCF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3)\text{F}$ を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。得られた走査型電子顕微鏡写真を図11に示す。

実施例11

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_6\text{OCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。得られた走査型電子顕微鏡写真を図12に示す。

実施例12

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物として、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_m(\text{CF}_2)_5-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_m-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$ (m=3〜5)を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。得られた走査型電子顕微鏡写真を図13に示す。

実施例13

内容積が50ccの高圧容器8に酸性金めっき浴(シアン化金カリウム10g/L、クエン酸90g/L)を20cc、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ をめっき浴に対して0.3wt%入れ、陰極にニッケルめっきを行った真鍮板、陽極に白金をめっきしたチタン板板(それぞれ表面積4cm²)を取り付け密封し、恒温槽4で温度を40℃に上げた後、液送ポンプ3及び圧力調整器10で10MPaまでCO₂を封入した。スターラー5で回転子6を500r.p.mで回転させることでCO₂めっき液を攪拌し、2A/dm²で2分間通電し、金めっきを行った。通電終了後は、減圧した後、陰極板を取り出し、十分な水洗を行った。良好な金めっき皮膜を得ることができる。得られた走査型電子顕微鏡写真を図14(倍率:500倍)に示す。

実施例14

内容積が50ccの高圧容器8に硫酸銅めっき浴(硫酸銅5水和物200g/L、硫酸50g/L、塩酸適量)を20cc、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ をめっき浴に対して0.3wt%入れ、陰極に真鍮板、陽極に銅板(それぞれ表面積 4cm^2)を取り付け密封し、恒温槽4で温度を 50°C に上げた後、液送ポンプ3及び圧力調整器10で10MPaまで CO_2 を封入した。スターラー5で回転子6を500r.p.mで回転させることで CO_2 めっき液を攪拌し、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ で5分間通電し、銅めっきを行った。通電終了後は、減圧した後、陰極板を取り出し、十分な水洗を行った。良好な銅めっき皮膜を得ることができる。

実施例15

内容積が50ccの高圧容器8に酸性金めっき浴(塩化パラジウム0.10 mol/L、臭化カリウム4.00 mol/L、硝酸カリウム0.10 mol/L、ホウ酸0.49 mol/L、グリシン0.10 mol/L、クエン酸90g/L)を20cc、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ をめっき浴に対して0.3wt%入れ、陰極に金さらに白金めっきを行った銀板、陽極に白金板(それぞれ表面積 4cm^2)を取り付け密封し、恒温槽4で温度を 40°C に上げた後、液送ポンプ3及び圧力調整器10で12MPaまで CO_2 を封入した。スターラー5で回転子6を650r.p.mで1時間回転させることで CO_2 めっき液を十分に攪拌混合した。 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で15分間通電し、パラジウムめっきを行った。通電終了後は、減圧した後、陰極板を取り出し、十分な水洗を行った。良好なパラジウムめっき皮膜を得ることができる。得られた走査型電子顕微鏡写真を図15に示す。

実施例16

実施例1と同じ条件で、陰極に未処理の真鍮板、陽極に純ニッケル板(それぞれ表面積 4cm^2)を取り付け、ニッケルめっきを行った。通電終了後、減圧し、陰極板を取り出し、目視および走査型電子顕微鏡(SEM)で表面観察を行った。実施例とほぼ同程度のめっき皮膜が得られていた。この結果から本発明の化合物を超臨界二酸化炭素中で用いることにより、めっきの前工程および後工程が簡略化できることが判った。

参考例

実施例8で得られためっき皮膜のSEM断面観察を行った。結果を10000倍および30000倍のSEM断面写真として図16に示す。結晶粒系は7〜12nmであり、表面が

非常に平らであることが判る。表面の厚さの偏差は10nm程度である。また皮膜厚さは1 μ であることから、100nm程度の厚さコントロールが容易に行なえる事が示唆される。

比較例1

CO₂ 親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、CH₃(CH₂)₁₂(OCH₂CH₂)₈OHを3wt%用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。後工程では気泡の発生により配管詰まりが発生した。

[0088] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図17に示す。SEM観察よりピンホールは存在しないものの、CO₂ 親和性部分を有するノニオン系化合物を用いたのに比較して、表面の粒子の粗さが目立つ。

比較例2

実施例1と同じ組成のめっき液を用いて、CO₂を加えない既存の方法でめっきを行った。

[0089] 得られた走査型電子顕微鏡写真を図18に示す。大きなピンホールの発生を認める。

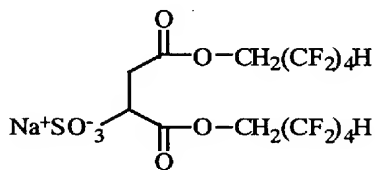
比較例3

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、F(CF(CF₃)CF₂O)₁₄CF(CF₃)COO⁻NH₄⁺を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。電気が流れず、めっき皮膜の形成が見られなかった。また反応後の装置内にゲル状の溶液が形成していた。

比較例4

CO₂ 親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、下記式

[0090] [化1]



[0091] で示した化合物を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。電気は流れ

めっきは出来たが、後工程で減圧時に乳化しためっき液からなる泡が装置から溢れるとともに、配管内にも浸入した。

比較例5

CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物の代わりに、 $F(CF_2(CF_3)CF_2O)(CF_3)_3CFCONHCH_2CH_2N^+(CH_3)_3I^-$ を用いた以外は実施例1と同じ方法でめっきを行った。電気は流れず、陰極表面に褐色の物質の付着が認められた。

[0092] 実施例1〜16と比較例1(炭化水素系界面活性剤使用)の表面観察写真を比較すると、明らかに実施例1〜16のめっき面はピンホールがなく且つ表面粗さが小さい、良好なめっき皮膜形成していることが判る(SEM観察から、明らかに炭化水素系化合物使用時より面粗度が小さい)。さらに炭化水素系界面活性剤は、めっきが出来ても後処理に手間がかかるなど問題点が存在した(比較例1)。

[0093] またフッ素系界面活性剤を使用してもアニオン型ではめっきが出来なかったり、後処理に手間がかかるなど問題点があり、またカチオン型化合物ではめっきが出来なかった。この様に本技術では、使用する添加剤の構造に由来する性質により形成されるめっき皮膜に大きな差が出来ることが判った。以上から本発明のCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を使用することにより、液体、亜臨界又は超臨界CO₂めっきの利点が生きた高品質のめっき皮膜が形成できることが判った。

請求の範囲

- [1] 金属塩を含む水溶液とCO₂の共存下に電気めっきを行う方法であって、CO₂は液体、亜臨界または超臨界状態で存在し、CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を、前記水溶液とCO₂の共存系にさらに添加することを特徴とする方法：
ここでCO₂親和性部分とは
(1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
(2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
(3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
(4) ジアルキルシロキシ基
からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。
- [2] 前記ノニオン系化合物が、エーテル系又はエステル系化合物である請求項1に記載の方法。
- [3] 前記ノニオン系化合物が、アルコール系化合物である請求項1に記載の方法。
- [4] 前記ノニオン系化合物が、フッ素化炭化水素である請求項1に記載の方法。
- [5] 前記ノニオン系化合物が、ポリアルキルシロキサンである請求項1に記載の方法。
- [6] 前記ノニオン系化合物が、含フッ素ポリマーである請求項1に記載の方法。
- [7] 金属塩を含む水溶液とCO₂及びCO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を含むめっき浴であって、CO₂が液体、亜臨界または超臨界状態で存在するめっき浴：
ここでCO₂親和性部分とは
(1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
(2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
(3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
(4) ジアルキルシロキシ基
からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。
- [8] CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物からなる液体、亜臨界または超臨界状態のCO₂の存在下で行う電気めっき用の添加剤：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
- (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
- (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
- (4) ジアルキルシロキシ基

からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

- [9] CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を用いてめっき操作前のめっき基盤の脱脂洗浄を行う、めっきの前処理方法：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
- (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
- (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
- (4) ジアルキルシロキシ基

からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

- [10] CO₂親和性部分を有するノニオン系化合物を用いてめっき操作後のめっき皮膜の洗浄を行う、めっきの後処理方法：

ここでCO₂親和性部分とは

- (1) ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンおよびポリオキシエチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のホモポリマーまたは2元もしくは3元共重合体；
- (2) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素アルキル基；
- (3) 一部または全ての水素原子がフッ素置換された含フッ素ポリエーテル基；及び
- (4) ジアルキルシロキシ基

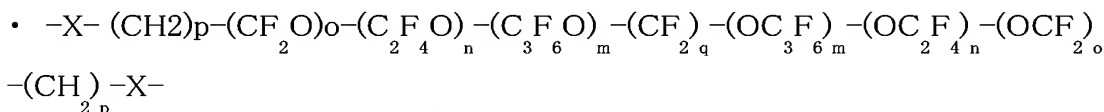
からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

- [11] 下記の特徴を有するめっき被膜：

- (1) 径が1 μ m以上のピンホールが1cm²当たり1個以下；
- (2) 被膜の厚みが1 μ m以下；および

(3) 被膜の面粗度が10nm以下。

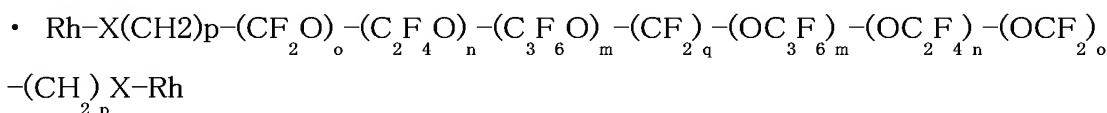
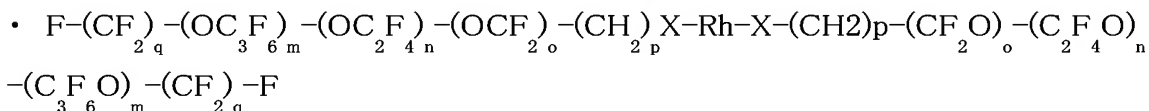
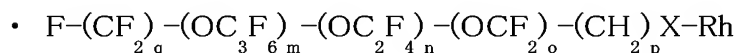
[12] (CO₂親和性部分)-X-またはX-(CO₂親和性部分)-X-が、以下に示す1)または2)であるノニオン系化合物を用いる請求項1の方法。



ここでm, n, o, p, qは0以上の整数であり、m および nは同時に0では無い0～15の整数、 $n+m \leq 20$ 、 $o = 0 \sim 20$ 、 $p = 0 \sim 2$ 、 $q = 1 \sim 10$ である。各繰り返し単位の順番は問わず、 $-(\text{OCF}_2)_3(\text{CF}_2)_6$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_m$ または $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_m$ を、 $-(\text{OCF}_2)_2(\text{CF}_2)_4$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n$ または $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n$ を各々表す。

(ここでXは同一であっても異なってもよく、単結合、或いは、O, S, NH, NR (R^a:アルキル基)、C=O, C(O)O, OC(O), C(O)S, SC(O), C(O)NH, C(O)NR^a (R^a:アルキル基), NH(O)C, NR(O)C, CH₂, CHR^a, CR^a (R^a:アルキル基)、SO₂NHまたはNHSO₂を示す。)

[13] 以下に示す1)～3)のノニオン系化合物を用いる請求項1の方法。



ここでm, n, o, p, qは0以上の整数であり、m および nは同時に0では無い0～15の整数、 $n+m \leq 20$ 、 $o = 0 \sim 20$ 、 $p = 0 \sim 2$ 、 $q = 1 \sim 10$ である。各繰り返し単位の順番は問わず、 $-(\text{OCF}_2)_3(\text{CF}_2)_6$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_m$ または $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_m$ を、 $-(\text{OCF}_2)_2(\text{CF}_2)_4$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n$ または $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n$ を各々表す。

Xは同一であっても異なってもよく、単結合、或いは、O, S, NH, NR (R^a:アルキル基)、C=O, C(O)O, OC(O), C(O)S, SC(O), C(O)NH, C(O)NR^a (R^a:アルキル基), NH(O)C, NR(O)C, CH₂, CHR^a, CR^a (R^a:アルキル基)、SO₂NHまたはNHSO₂を示す。)

Rhは親水性部分であり、分子中にヘテロ原子を含んでも良い直鎖ないし分岐の炭化水素基である。

[14] Rhがポリオキシアルキレン基である請求項13の方法。

[15] CO₂親和性部分の炭素数がRh基の炭素数と同じかそれよりも多いノニオン系化合物を用いる請求項13の方法。

[16] (CO₂親和性部分)-X-またはX-(CO₂親和性部分)-X-が以下の1)あるいは2)であるノニオン系化合物を用いる請求項1の方法。

1) Y-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X

2) X-(CH₂)_{n1}-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X

ここでYはFあるいはHであり、Xは同一であっても異なってもよく、COO, O, S, CONH, NHCO, SO₂NH, NHSO₂ からなる群から選ばれる結合基を示す。

m₁は3〜20の整数であり、n₁は同一であっても異なってもよく、0〜2の整数である。

[17] ノニオン系化合物が以下に示す1)〜3)のいずれかの構造を有する請求項16の方法。

1) Y-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X-Rh

2) Y-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X-Rh-X-(CH₂)_{n1}-(CF₂)_{m1}-Y

3) Rh-X-(CH₂)_{n1}-(CF₂)_{m1}-(CH₂)_{n1}-X-Rh

ここでYはFあるいはHであり、Xは同一であっても異なってもよく、COO, O, S, CONH, NHCO, SO₂NH, NHSO₂ からなる群から選ばれる結合基を示す。

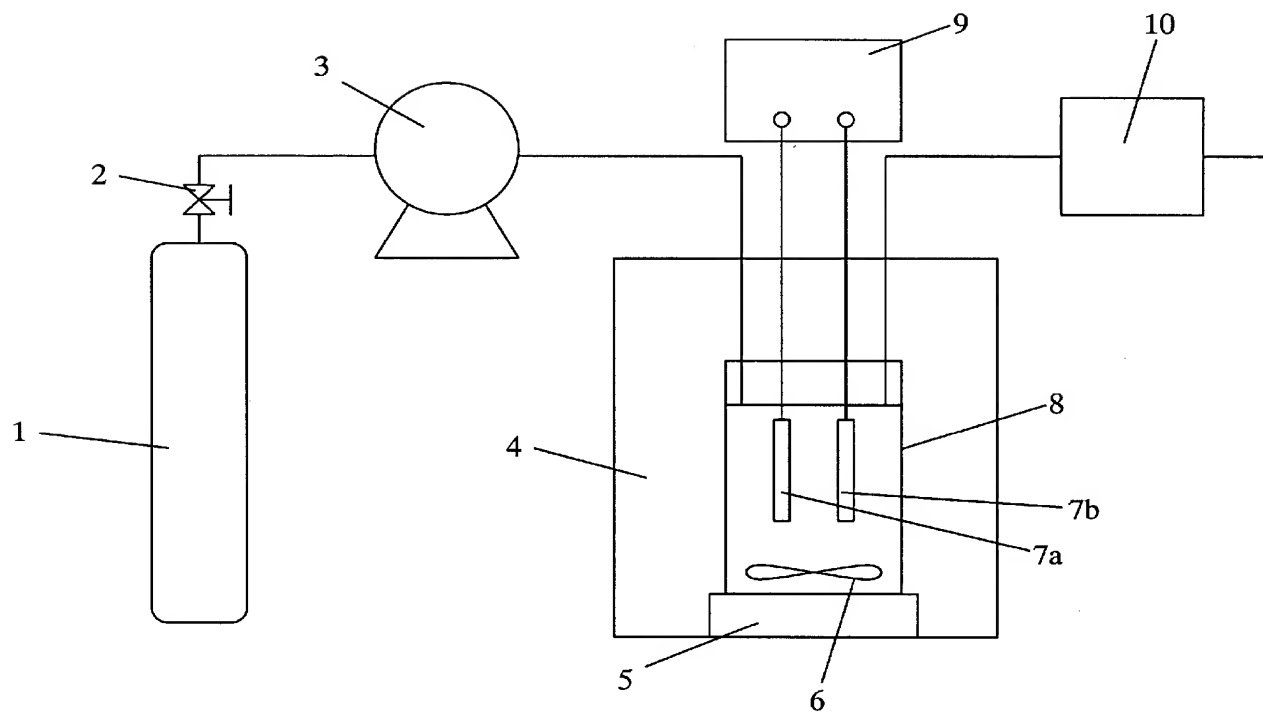
m₁は同一であっても異なってもよく3〜20の整数であり、n₁は同一であっても異なってもよく0〜2の整数である。

Rhは親水性部分であり、分子中にヘテロ原子を含んでも良い、直鎖ないし分岐の炭化水素基である。

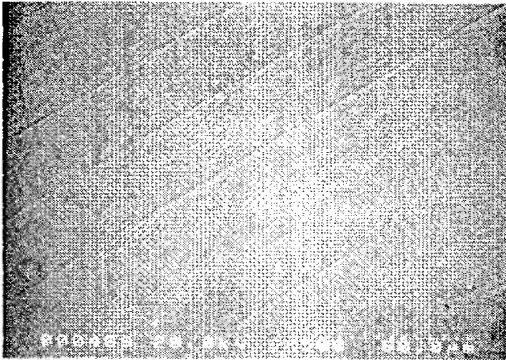
[18] Rhがポリオキシアルキレン基である請求項17の方法。

[19] CO₂親和性部分の炭素数がRh基の炭素数と同じかそれよりも多い請求項17の方法。

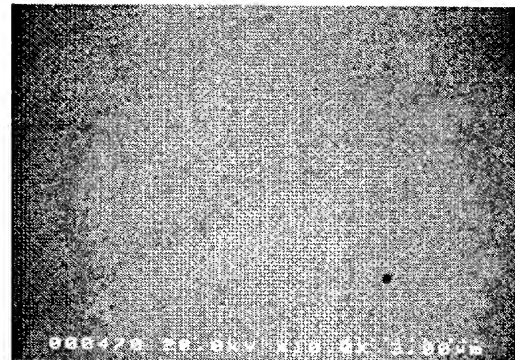
[図1]



[図2]

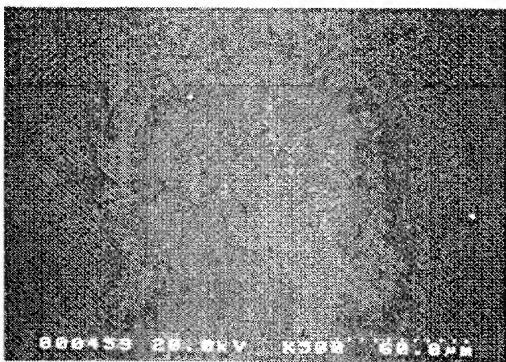


X500

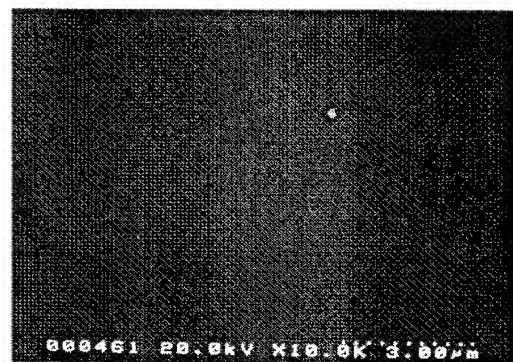


X10000

[図3]

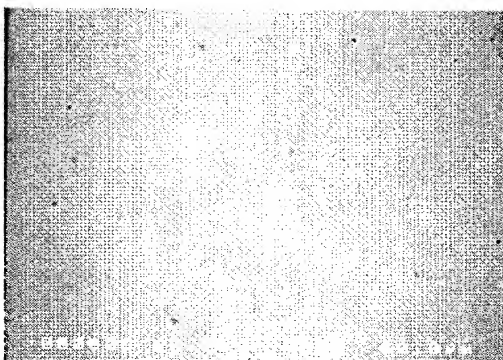


X500

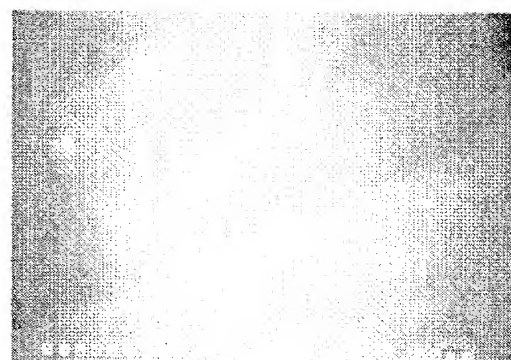


X10000

[図4]

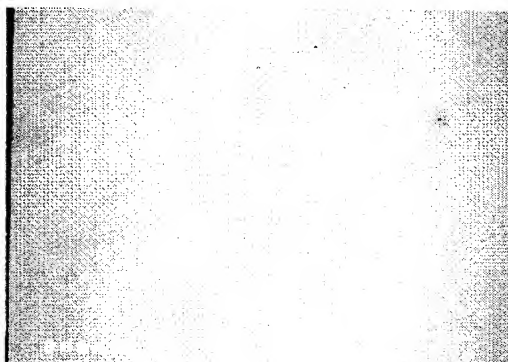


X500

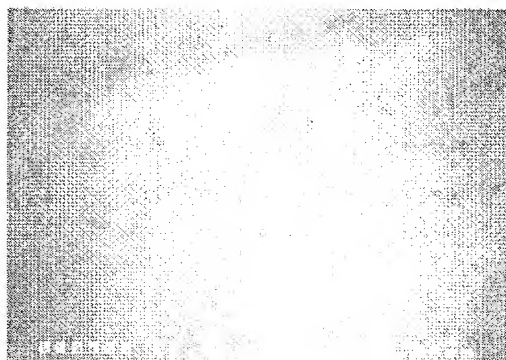


X10000

[図5]

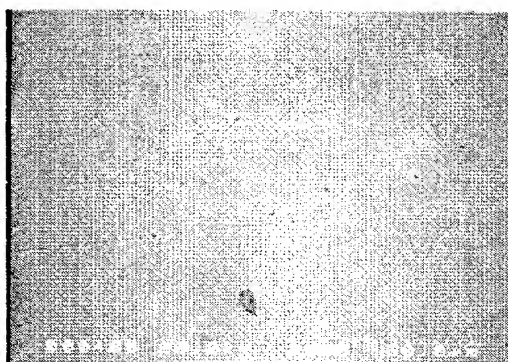


X500

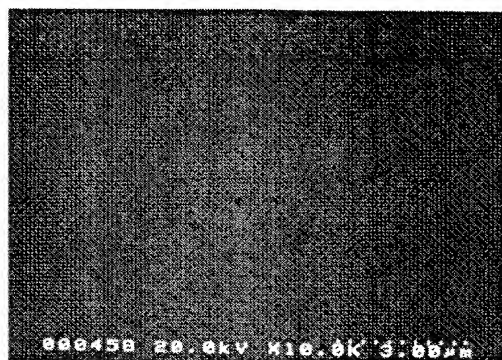


X10000

[図6]

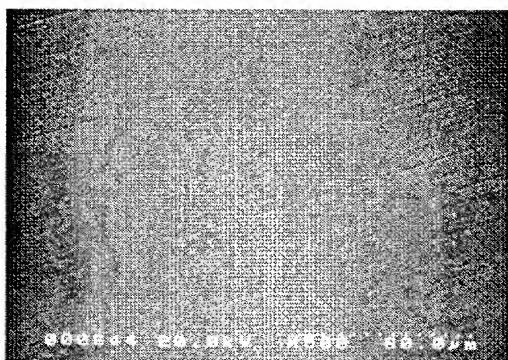


X500

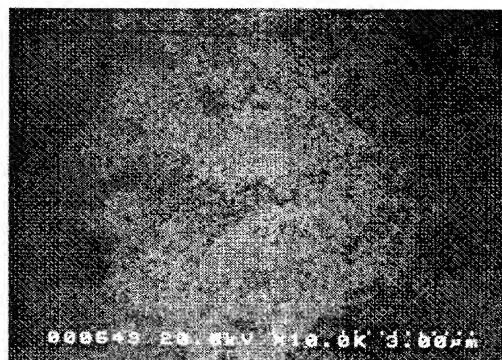


X10000

[図7]

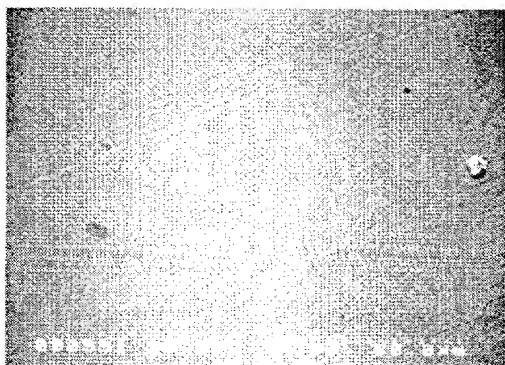


X500

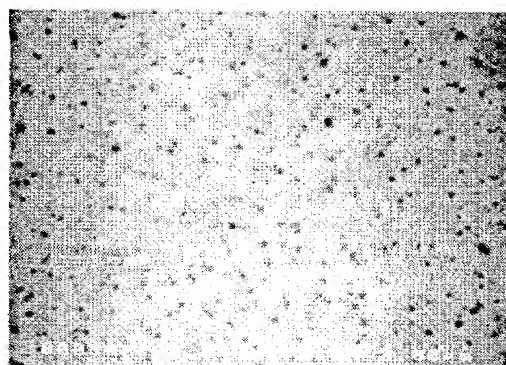


X10000

[[図8]]

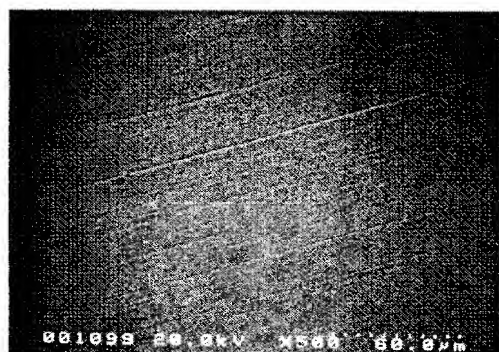


X500

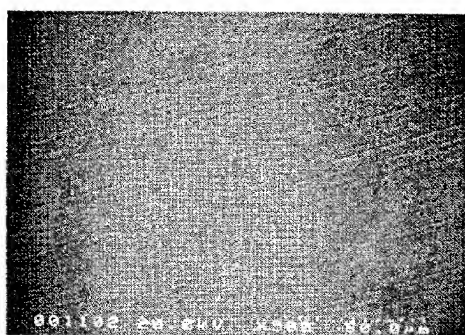
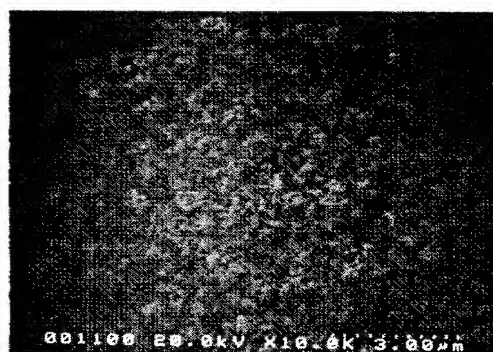


X10000

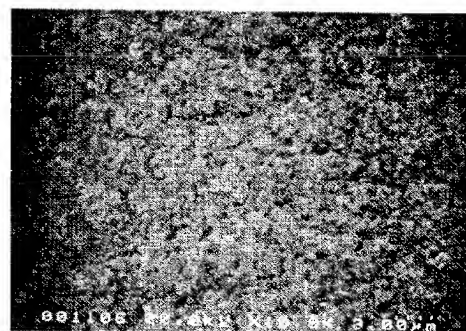
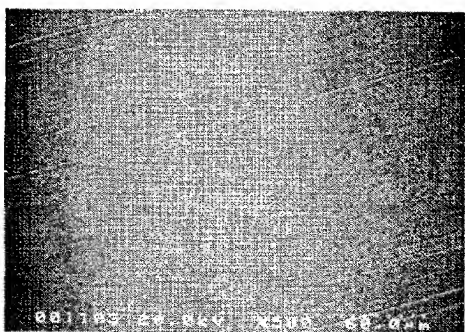
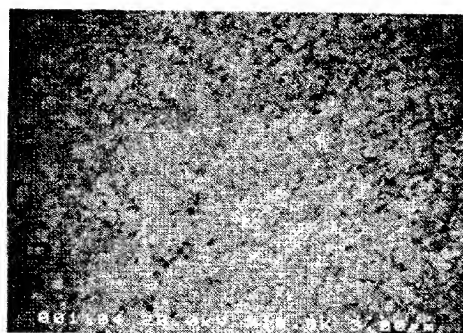
[[図9]]



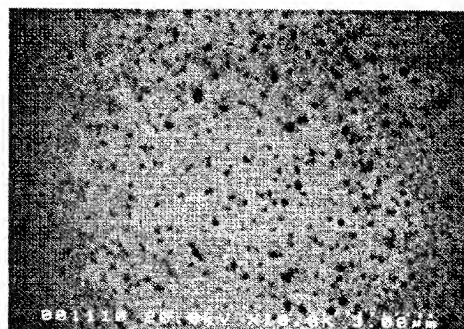
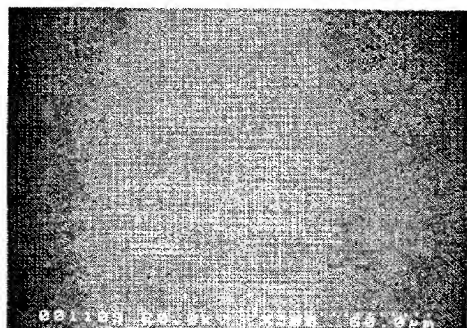
[[図10]]



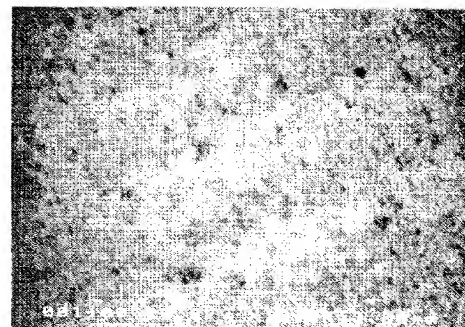
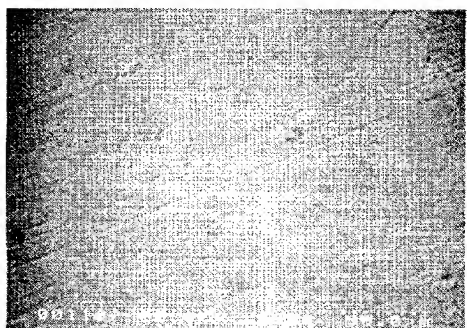
[[図11]]



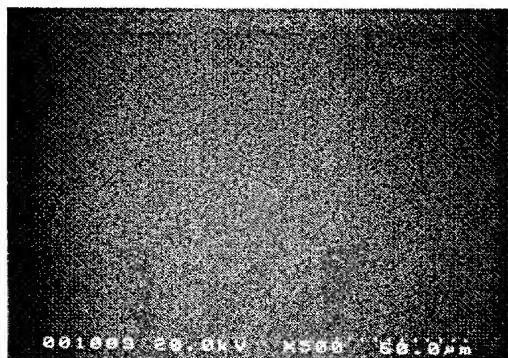
[図12]



[図13]



[図14]



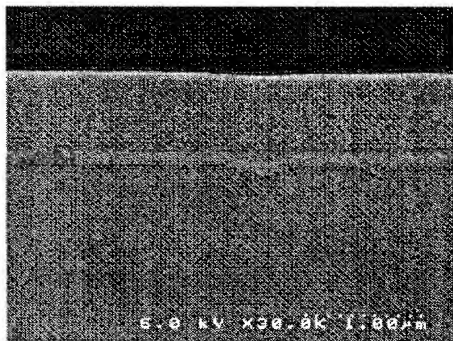
倍率500倍

[図15]

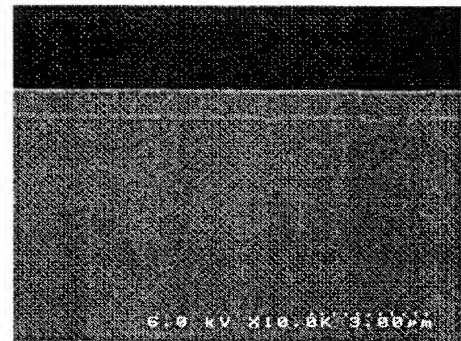


倍率500倍

[図16]



倍率30000倍

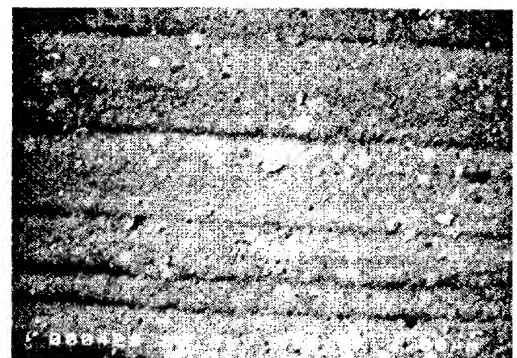


倍率10000倍

[図17]

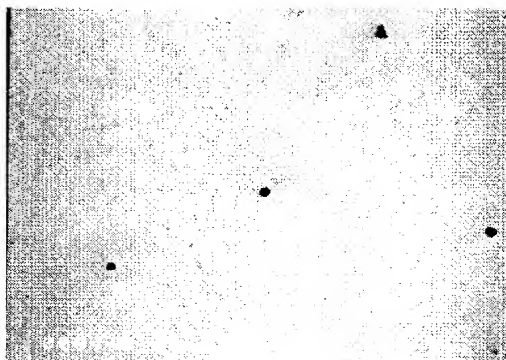


X500

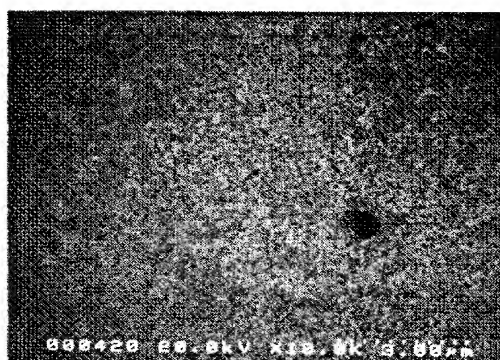


X10000

[図18]



X500



X10000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/02179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C25D3/02, B01J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C25D3/02, B01J3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 02/16673 A1 (Hideo YOSHIDA), 28 February, 2002 (28.02.02), Page 11, lines 8 to 14; page 19, lines 11 to 24 & US 2003-0019756 A1 & EP 13149799 A1 | 1-19 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2005 (17.05.05)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.7 C25D3/02, B01J3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.7 C25D3/02, B01J3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | WO 02/16673 A1 (吉田英夫) 2002.02.28, 第11頁第8-14行、 第19頁第11-24行 & US 2003-0019756 A1 & EP 1314799 A1 | 1-19 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3425